

Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables

Marc Comet et Denis Spitzer

Résumé

Les thermites sont les matériaux non nucléaires possédant le plus haut potentiel énergétique volumique connu ($10\text{-}25 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$). Elles sont constituées d'un oxyde métallique peu stable et d'un métal réducteur très oxophile. A la différence des compositions énergétiques explosives, les thermites ont une densité élevée, ne détonent pas, possèdent une vitesse de combustion relativement lente, ne génèrent que peu ou pas de gaz et sont peu sensibles vis-à-vis des sollicitations thermiques ou mécaniques. La décomposition des thermites est une réaction d'oxydoréduction entre phases solides. La cinétique de la combustion est gouvernée par l'échange de matière entre l'oxydant et le réducteur. Pour cette raison, la nanostructuration des phases induit un gain substantiel en terme de vitesse de combustion, certains composites interstitiels métastables (CIM) pouvant brûler à $895 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. L'objet de cet article est de présenter les techniques et les problèmes inhérents à l'élaboration de ces thermites de nouvelle génération.

Mots-clés

Thermites, composites interstitiels métastables, CIM, oxydes métalliques, aluminium, combustion.

Abstract

From thermites to metastable interstitial composites (MIC)

Thermites are non-nuclear materials with the highest bulk energetic potential ($10\text{-}25 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$). Thermites mixtures are composed of a metal oxide and an oxophile metal used as a strong reducer. Contrary to explosive energetic compositions, thermites have a high density, a low kinetic of combustion. Moreover, they have a smaller sensitivity than explosive energetic compositions regarding thermal and mechanical stresses. Finally, they do not detonate and generate small quantities of gaseous products. Decomposition of thermites is an oxido-reduction reaction between two solid phases. The kinetic of combustion is governed by the mass transfer between the oxidant and the reducing phase. That is the reason why nanostructuration dramatically increases the speed of combustion of metastable interstitial composites (MIC) which can reach $895 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. This paper aims to describe the experimental methods currently used to elaborate MIC and to point out their limits.

Keywords

Thermites, metastable interstitial composites, MIC, metal oxides, aluminium, combustion.

Comme l'indique leur étymologie, les thermites (du grec *thermos*, chaleur) sont des mélanges dont la décomposition libère une quantité de chaleur considérable. Les températures générées peuvent dépasser $7\,000 \text{ K}$, mais se situent généralement entre $2\,000$ et $3\,000 \text{ K}$ [1]. Ces valeurs font des thermites les matériaux non nucléaires les plus énergétiques connus.

En dépit de ces caractéristiques énergétiques exceptionnelles, les thermites ne sont pas considérées comme des explosifs, car leur décomposition ne génère que peu ou pas de gaz et met en jeu des vitesses qui sont d'un à cinq ordres de grandeur inférieures aux vitesses de détonation* des explosifs. L'énergie étant libérée progressivement, les thermites ne détonent pas, mais brûlent ou déflagrent* [2].

L'intérêt de ces matériaux énergétiques réside principalement dans le fait qu'ils sont à la fois très stables d'un point de vue chimique, peu sensibles aux sollicitations thermiques et mécaniques, et souvent dépourvus de toxicité. Ces qualités font des thermites une alternative intéressante aux explosifs primaires* classiques (azotures métalliques, styphnate de plomb, fulminates) pour la constitution de chaînes pyrotechniques*.

Dans le domaine des applications civiles, les thermites peuvent être utilisées comme inflammateurs de la composition génératrice de gaz des airbags ou de pièces mécaniques telles que les boulons explosifs servant à

l'assemblage de dispositifs spatiaux (pyrotechnie spatiale). Mais il existe également d'autres applications plus anecdotiques telles que la sécurisation des circuits électroniques ou le traitement d'oxydes de métaux radioactifs.

Dans le domaine des applications militaires, les thermites peuvent être utilisées comme dispositif d'allumage de la charge de missiles ou de projectiles à énergie cinétique. Ces matériaux peuvent également servir à accroître les performances énergétiques d'explosifs classiques [3] ou être utilisés en tant qu'agents éleveurs de température dans certains types d'armes.

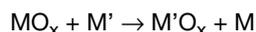
Les propriétés énergétiques des thermites sont connues depuis la fin du XIX^e siècle, mais ce n'est qu'en 1908 que Goldschmidt désigne par ce terme les mélanges combustibles d'oxydes métalliques et d'aluminium [4]. Les réactions « d'aluminothermie » correspondantes permettent d'obtenir en travaux pratiques des métaux de transition à partir de leurs oxydes. Le mélange de magnétite (Fe_3O_4) et de poudre d'aluminium est aussi classiquement utilisé pour souder les rails de chemins de fer. Cette opération est conduite en déversant entre les rails, à l'aide d'une petite trémie servant de creuset, le métal fondu (Fe) qui se sépare par gravité du laitier (Al_2O_3).

Le mécanisme de décomposition des thermites est une réaction solide/solide qui implique un transfert de masse entre les constituants. Ce transfert est d'autant meilleur que

les particules de chaque constituant sont de petites tailles. Le développement récent de méthodes de synthèse et de caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques et de métaux a élargi l'horizon des recherches sur les thermites. Les thermites de nouvelle génération, formulées à partir de matériaux nanostructurés, sont appelées nanothermites, superthermites ou composites interstitiels métastables (CIM).

Nature chimique des thermites

Les thermites sont des matériaux solides contenant un oxyde métallique simple (MO_x) ou mixte, et un métal M' ou un alliage métallique. La réaction générale de décomposition d'une thermite peut s'écrire :



La réaction mise en jeu est une réaction d'oxydoréduction entre deux solides dans laquelle l'oxyde MO_x joue le rôle d'oxydant (comburant) et le métal M' celui de réducteur (fuel ou carburant). Lorsque les proportions des réactifs sont stœchiométriques, le système ne requiert pas d'apport externe d'oxygène et la combustion peut s'auto-entretenir en milieu confiné. Dans un milieu gazeux oxydant tel que l'atmosphère, la combustion idéale des thermites requiert un léger excès de réducteur, évalué à environ + 20 % par rapport à la stœchiométrie théorique.

D'un point de vue chimique, les oxydes des métaux de transition les moins stables seront les plus performants pour élaborer une thermite. En revanche, le métal M' utilisé doit être un métal « dur » au sens de Pearson, c'est-à-dire qu'il

doit avoir un caractère oxophile très marqué, pour pouvoir déplacer l'oxygène de l'oxyde MO_x . Les performances thermochimiques de plusieurs centaines de thermites MO_x/M' ont été évaluées par Fischer *et al.* [1].

Pour comprendre la différence existant entre une thermite et une composition énergétique explosive constituée d'un oxydant et d'un réducteur, il paraît nécessaire de rappeler quelques fondements de la théorie chimique des explosifs. Dans une composition énergétique, l'essentiel de l'énergie est apportée par le réducteur, généralement sous la forme d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote ou de soufre ayant un bas degré d'oxydation. L'oxydant apporte des groupements explosophores azotés ($-NO_2$, $-ONO_2$, $-NNO_2$), chlorés ($-OCIO_2$, $-OCIO_3$) ou oxygénés ($-O-O-$). Ces groupements ont un double rôle : ils apportent l'oxygène nécessaire à la gazéification du réducteur et confèrent à la composition énergétique son aptitude à détoner. En l'absence de groupements explosophores, un matériau énergétique ne peut pas être mis en détonation*, ce n'est donc pas un explosif. D'un point de vue plus physique, la détonation d'un explosif correspond à la transformation chimique induite par le passage de l'onde de détonation au cœur de la matière, alors que la cinétique de combustion d'une thermite est limitée par le transfert de matière de l'oxydant vers le réducteur.

L'énergie d'activation des thermites est supérieure à celle des explosifs. Une température comprise entre 150 et 300 °C suffit généralement à amorcer la combustion d'un explosif, car les groupements explosophores sont très vulnérables thermiquement. L'initiation d'une thermite requiert des températures supérieures, comprises entre 500 et 1 500 °C. Ces valeurs élevées s'expliquent par le fait que la réaction d'oxydoréduction est amorcée par la transformation physique de l'une des deux phases (fusion, sublimation). Ainsi, dans les thermites formulées avec de l'aluminium, la fusion du métal ($T = 660$ °C) est considérée comme l'élément déclencheur de la réaction.

Enfin, les masses volumiques des thermites sont plus élevées que celles des compositions énergétiques classiques car les constituants des thermites (oxydes métalliques, métaux) sont plus denses que les oxydants et les réducteurs utilisés pour formuler les compositions énergétiques. La densité élevée des thermites est à l'origine de leur potentiel énergétique volumique élevé. Pour une majorité de thermites, cette valeur se situe entre 3 et 6, mais elle peut être très élevée dans le cas de certaines formulations ($d = 13,515$ pour $4 Ta + 5 WO_2$).

Élaboration des thermites

Les thermites classiques

L'élaboration de thermites « classiques » est réalisée par simple mélange physique de poudres d'oxyde et de métal de granulométrie micronique. Cette expérience, très prisée des étudiants, permet d'illustrer en travaux pratiques plusieurs grands domaines de la chimie : thermochimie, réactions d'oxydoréduction, propriétés physico-chimiques des métaux et des oxydes métalliques. Les thermites à base d'oxydes métalliques comme Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 ou MnO_2 et de poudre d'aluminium se prêtent particulièrement bien à ce type d'expérimentations. L'oxyde doit être broyé manuellement dans un mortier, puis mélangé à une poudre d'aluminium commerciale ayant une granulométrie de

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * dans le texte.

Booster : élément intermédiaire dans une chaîne pyrotechnique destiné à servir de relais énergétique entre le dispositif d'amorçage et la charge proprement dite. La caractéristique principale d'un booster est d'avoir une énergie d'activation plus élevée que celle de l'amorceur, mais plus faible que celle de la charge.

Chaîne pyrotechnique : dispositif résultant de l'assemblage de plusieurs éléments pyrotechniques, destiné à activer la combustion ou la détonation* d'une charge. Une chaîne pyrotechnique classique est généralement constituée d'un dispositif d'allumage, d'une substance d'amorçage (inflammateur ou détonateur), d'un booster* et d'une charge.

Déflagration : combustion vive dont la célérité peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde.

Détonation : décomposition explosive de la matière correspondant au passage d'une onde de choc dont la célérité est de plusieurs kilomètres par seconde.

Explosif primaire : substance explosive apte à détoner sous l'effet d'une sollicitation thermique (flamme) ou mécanique (choc, friction) modérée.

Sensibilité : la sensibilité d'un matériau énergétique est son aptitude à répondre aux sollicitations extérieures, qui sont essentiellement de trois ordres : thermique, mécanique et électrique. La sensibilité thermique est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (« differential scanning calorimetry », DSC) à l'aide d'une méthode telle que celle de Kissinger-Ozawa. L'incidence des sollicitations mécaniques est évaluée par des tests à l'impact (mouton de choc) et à la friction (appareil de Julius-Peters). La sensibilité électrique est évaluée en soumettant le matériau énergétique à une étincelle.

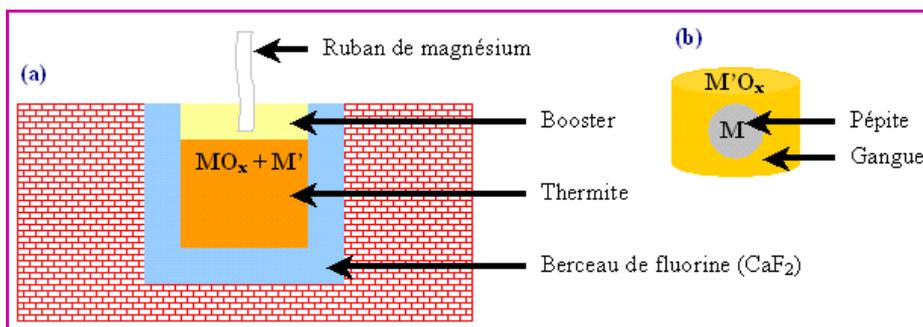


Figure 1 - Élaboration d'une thermite classique en travaux pratiques de chimie minérale (a) ; matériau issu de la combustion d'une telle thermite (b).

quelques dizaines de microns. Le mélange est disposé dans un berceau de fluorine (CaF_2) en poudre contenue dans une cavité ménagée dans le volume d'une brique réfractaire (figure 1a), puis légèrement tassé. La fluorine n'intervient pas chimiquement dans le processus : elle est destinée à faciliter la récupération des produits formés en fin de réaction. L'énergie nécessaire à amorcer la réaction de combustion de la thermite est apportée par une composition booster* plus aisément inflammable que la thermite (ex. : $\text{BaO}_2 + \text{Al}$; $\text{KClO}_3 + \text{Zn}$; $\text{KClO}_4 + \text{Zr}$: ZPP). L'allumage du booster* est réalisé à l'aide d'un ruban de magnésium. La combustion de la thermite s'accompagne d'une flamme très vive et d'une gerbe d'étincelles. Après refroidissement, le magma formé dans le berceau de fluorine est extrait, puis fragmenté à l'aide d'un marteau, de manière à séparer la pépite métallique quasi sphérique de sa gangue d'oxyde (figure 1b).

Les composites interstitiels métastables (CIM)

Si dans le principe, l'élaboration des composites interstitiels métastables est comparable à celle des thermites, elle pose d'un point de vue pratique et technique de nombreux problèmes, essentiellement liés à la nanostructuration de la matière. Les premières études portant sur l'élaboration et la caractérisation de CIM à base de trioxyde de molybdène (MoO_3) et d'aluminium nanostructurés ont été entreprises il y a une dizaine d'années par le laboratoire national de Los Alamos (E.-U.) [5], afin de mettre au point des matériaux d'amorçage exempts de plomb. Depuis lors, la caractérisation réactive des CIM n- MoO_3/Al a permis de démontrer que ces matériaux nanostructurés sont plus sensibles [6] et brûlent plus vite [7] que leurs formulations homologues de granulométrie micronique.

Ces résultats expérimentaux corroborent ce que la théorie de la combustion par transfert de matière à l'interface de particules permet de prévoir. Considérons un modèle simplifié dans lequel le volume occupé par chaque atome est défini par une enveloppe

cubique (figure 2). Les particules sont alors constituées de strates cubiques successives imbriquées les unes dans les autres. La combustion débutera au niveau de la strate atomique externe, puis se propagera de proche en proche aux couches sous-jacentes, jusqu'à consommation totale de la matière. Une particule micronique aura totalement réagi lorsque plusieurs dizaines de milliers de strates atomiques auront été consommées, alors que la combustion d'une particule nanométrique n'affectera que quelques centaines à quelques milliers de couches atomiques. Le graphique qui accompagnant la figure 2 représente la fraction de la masse consommée lors de la réaction de la strate d'ordre n d'une particule d'aluminium formée de n strates atomiques cubiques. Ce modèle permet de prévoir l'apparition d'une modification de la réactivité des particules d'aluminium lorsque la taille de leur arête est inférieure à 400 nm. Cet accroissement de réactivité devrait connaître une exaltation marquée si la taille de l'arête des particules d'aluminium est réduite à 8 nm (taille critique). L'effet attendu de la diminution de la taille des particules nanométriques provient du fait qu'elles sont plus accessibles et que leur niveau d'énergie est plus élevé. D'un point de vue expérimental, le problème est plus complexe car les contacts entre les nanoparticules ne sont jamais idéaux. Cette non-idéalité est liée à la géométrie spécifique des particules,

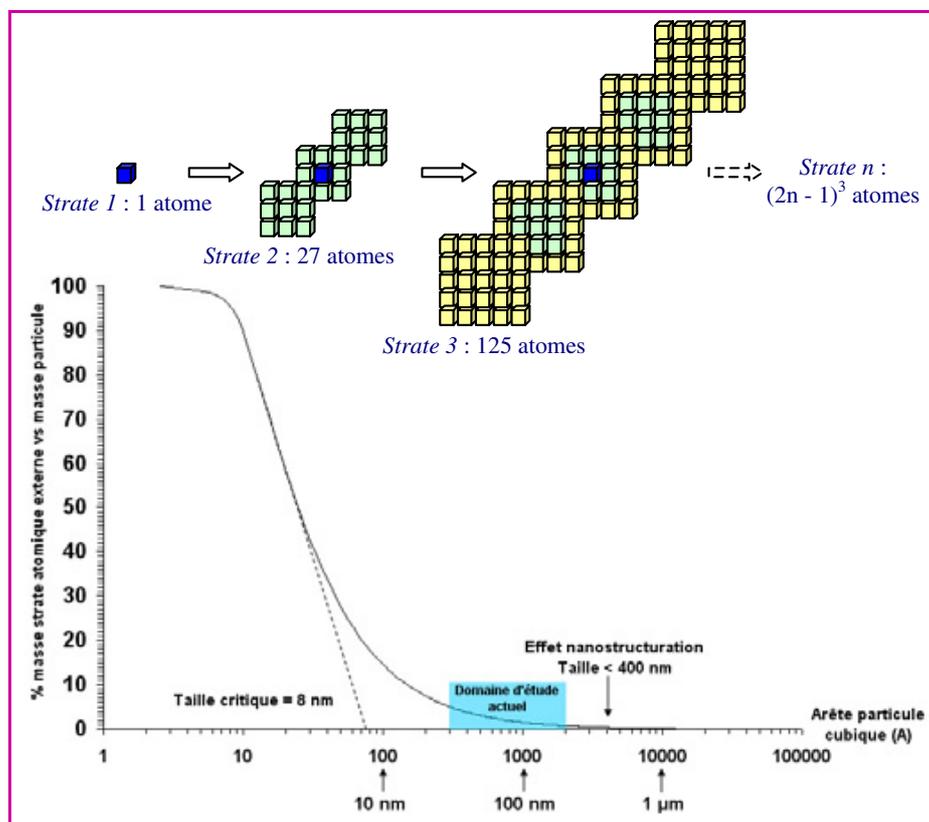


Figure 2 - Représentation simplifiée des strates atomiques successives d'une particule. L'enveloppe du volume atomique élémentaire est assimilée à un cube. Le graphique représente la contribution de la strate atomique externe à la masse totale d'une particule d'aluminium, en fonction de la taille de l'arête de cette particule.

à l'existence d'hétérogénéités locales de formulation, et à l'inévitable formation d'une couche superficielle d'oxyde à la surface des particules métalliques.

Les CIM peuvent être élaborés par mélange physique de poudres nanométriques d'oxydant et de réducteur [5-8], par broyage réactif arrêté [9], et par dispersion de nanoparticules métalliques dans le réseau tridimensionnel d'un gel oxydant [10-12]. Les travaux publiés portent sur des CIM dans lesquels l'agent réducteur est l'aluminium nanométrique et les phases oxydantes Fe_2O_3 , MoO_3 ou WO_3 . Le choix de l'aluminium en tant qu'agent réducteur est justifié par les caractéristiques physico-chimiques très spécifiques de ce métal, qui possède à la fois une grande affinité pour l'oxygène qu'il peut fixer à concurrence de 0,89 g par gramme et une relative inertie chimique à basse température. Par ailleurs, l'alumine produite par l'oxydation de l'aluminium est solide ($T_{\text{FUS}} = 2\,045\text{ °C}$), inerte chimiquement et non toxique. La prépondérance de l'utilisation de l'aluminium dans la formulation des CIM ne doit pas occulter le fait que d'autres métaux oxophiles, n'ayant pas encore fait l'objet d'études publiées à ce jour, possèdent aussi des caractéristiques physico-chimiques intéressantes à cette fin (ex. : Mg, Ti, Zr, Hf, La, Zn). Les critères qui déterminent le choix de l'oxyde sont un ratio massique M : O élevé, une densité importante et une énergie de liaison M-O faible.

Élaboration de CIM par mélange physique

Le mélange physique de poudres nanométriques est effectué par co-dispersion des solides dans une phase liquide ne les dissolvant pas et n'interagissant pas chimiquement avec eux. Les poudres sont dispersées par action mécanique d'ultrasons, de manière à fragmenter les agrégats microniques formés par les nanoparticules de chaque réactif et à assurer une formulation homogène à l'échelle nanométrique. Pour illustrer ce propos, des nanoparticules de trioxyde de tungstène commercial (Aldrich, noté n- WO_3) et d'aluminium commercial (Argonide, noté Alex) ont été observées au microscope électronique à balayage (figure 3). Les particules de n- WO_3 , dont la taille élémentaire moyenne est inférieure à 50 nm, s'agencent en sphérules de dimensions microniques (figure 3a). Les particules d'Alex, qui ont un diamètre moyen supérieur à 100 nm (figure 3b), forment des agrégats dont les tailles s'échelonnent de quelques microns à une cinquantaine de microns. Il va de soi qu'un simple mélange de ces solides conduirait à un matériau constitué d'entités microniques juxtaposées, très

éloigné du CIM recherché. La dispersion sous sonification dans l'éther permet de résoudre ce problème et d'obtenir une formulation dans laquelle les particules sphériques d'Alex sont entourées de grappes de nanoparticules de WO_3 (figure 3c). Les agglomérats microniques de nanoparticules ont disparu, mais des hétérogénéités locales de formulation subsistent.

L'un des problèmes majeurs rencontrés dans l'élaboration des CIM à base d'aluminium a pour origine la couche superficielle d'alumine qui se forme spontanément autour de la particule d'aluminium, au contact des espèces oxydantes contenues dans l'atmosphère (O_2 , H_2O). L'observation en microscopie électronique à transmission de nanoparticules d'Alex (figure 4a) met cette structuration clairement en évidence. Le cœur de la particule est constitué d'aluminium, uniformément recouvert d'une pellicule d'alumine d'épaisseur voisine de 5 nm (figure 4a). L'aluminium est cristallisé, les plans cristallins (111) de la structure cubique de ce métal sont matérialisés par des rangées parallèles d'atomes distantes de 2,4 Å (figure 4b). Le ratio massique Al : Al_2O_3 peut être déterminé de cette manière pour une particule donnée. Pour disposer de mesures représentatives d'un échantillon d'aluminium nanométrique dans sa globalité, Pesiri *et al.* ont mis au point une méthode⁽¹⁾ fondée sur l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la mesure d'aire spécifique BET qui permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'alumine des aluminums nanométriques commerciaux (1,5-10 nm) [13]. Ces valeurs dépendent bien sûr du procédé d'élaboration, du mode de passivation et des conditions de conservation des nanopoudres d'aluminium. Pour une épaisseur d'alumine donnée, la teneur en alumine sera d'autant plus élevée que la nanoparticule sera de petite dimension. Pour cette raison, la taille minimale limite des nanoparticules d'aluminium utilisées pour élaborer des CIM ne peut pas être inférieure à une trentaine de nanomètres. Bien que cette valeur se situe au-dessus de celle de la taille critique théorique (figure 2), il semble que la combustion de CIM formulés à partir de particules d'aluminium de 30 à 45 nm et de trioxyde de molybdène nanométrique ait une cinétique élevée (328 à 442 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [7]. De tels matériaux présentent en outre une sensibilité* accrue de deux ordres de grandeurs par rapport à leurs formulations homologues de granulométrie micronique [6]. Mais ces écarts importants observés en terme de réactivité entre les thermites de granulométrie classique et les CIM de MoO_3/Al seraient substantiellement accrus si la taille des nanoparticules d'oxyde de molybdène et d'aluminium pouvait être réduite d'un facteur dix.

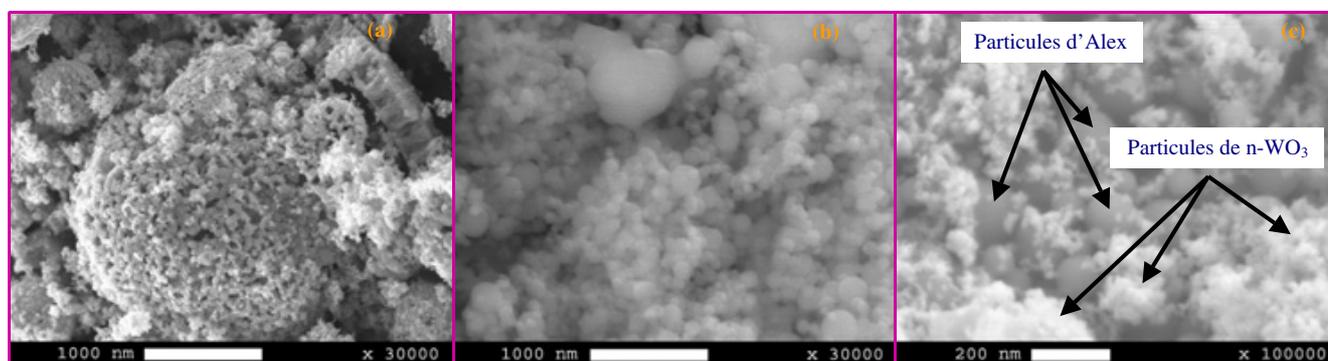


Figure 3 - Observations au microscope électronique à balayage de nanoparticules commerciales de trioxyde de tungstène (a) ; d'aluminium nanométrique de type Alex (b) ; d'un CIM ayant une teneur massique 73 % en n- WO_3 et 27 % en Alex, élaboré par co-dispersion des poudres dans l'éther en présence d'ultrasons (c).

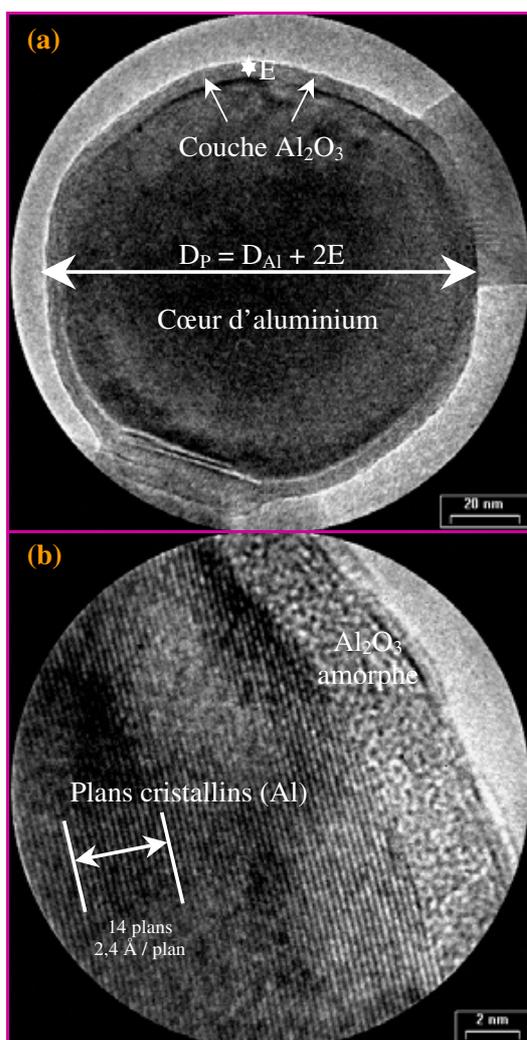


Figure 4 - Observation d'une particule d'aluminium nanométrique au microscope électronique à transmission : apparence globale (a), structuration des phases (b).

La couche d'alumine se comporte comme une barrière qui limite la diffusion d'aluminium vers l'oxyde. A l'échelle macroscopique, ce phénomène est bien connu des métallurgistes de l'aluminium qui doivent utiliser des fluorures (cryolithe) pour dissoudre la couche d'alumine et provoquer la coalescence des domaines fondus. A l'échelle nanométrique, la fusion du cœur d'aluminium des nanoparticules est légèrement abaissée ($T_{\text{Fus}/\text{Alex}} = 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que $T_{\text{Fus}/\text{Al}} = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$). La dilatation qui accompagne la fusion de l'aluminium fissure la couche d'alumine, ce qui permet au métal fondu de rentrer au contact de l'oxyde.

Élaboration de CIM par broyage réactif arrêté (mécanosynthèse)

L'élaboration de CIM par broyage réactif arrêté est une méthode originale qui a été étudiée par Schoenitz *et al.* [9]. Les poudres microniques ($\Phi = 44\text{ }\mu\text{m}$) d'oxyde de fer et de trioxyde de molybdène sont broyées avec de la poudre d'aluminium de granulométrie un peu plus fine ($\Phi = 10\text{-}14\text{ }\mu\text{m}$). La méthode consiste à déterminer dans des conditions expérimentales bien définies la durée critique de broyage nécessaire pour amorcer la réaction de combustion de la thermitte, de manière à pouvoir interrompre le broyage

avant que cette réaction ne se produise. Les CIM obtenus sont formés de particules microniques (1-50 μm) solides, compactes et non poreuses dans lesquelles l'aluminium et l'oxydant forment des structures feuilletées de 10 à 100 nm. Des mesures de cinétique de combustion réalisées sur un CIM $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ démontrent que l'efficacité du broyage s'accroît avec sa durée. Autrement dit, les matériaux les plus activés sont ceux qui subissent un broyage d'une durée aussi proche que possible de la durée critique.

Les limites de cette méthode de synthèse tiennent à sa nature même. Le fait de soumettre un matériau énergétique à des sollicitations mécaniques intenses (choc, friction) et de se placer à proximité du domaine dans lequel il peut réagir, impose de travailler sur des quantités de matières très réduites. Par ailleurs, une précombustion lente des CIM élaborés, par échange d'atomes d'oxygène entre l'oxyde et l'aluminium, ne peut pas être exclue dans la mesure où le broyage de Fe_2O_3 avec de l'aluminium conduit, par exemple, à la formation transitoire d'un oxyde mixte [14]. Cette hypothèse paraît être confirmée par les très faibles valeurs de vitesse de combustion enregistrées sur les CIM $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ issus de la mécanosynthèse (0 à 50 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Élaboration de CIM par dispersion de nanoparticules métalliques dans un gel d'oxyde

Le procédé sol-gel est la méthode chimique la plus efficace pour structurer de manière contrôlée des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette stratégie de synthèse est utilisée depuis longtemps en catalyse, mais son introduction en pyrotechnie est récente [11]. En ce qui concerne la synthèse de CIM, Gash *et al.* ont mis au point un procédé remarquable qui consiste à provoquer la gélification de solutions de sels métalliques classiques (nitrate, chlorure) en solvant protique (H_2O ; ROH) par addition d'un époxyde [11]. La transition du sol au gel peut être quasi immédiate (20 secondes), ce qui a pour effet de piéger la poudre métallique dispersée dans le sol avant qu'elle ne décante. Les problèmes inhérents à la sédimentation peuvent aussi être minimisés en réduisant la taille des particules métalliques en suspension, de manière qu'elles se comportent comme des colloïdes. Il n'en reste pas moins qu'opérer une dispersion uniforme à l'échelle microscopique reste un challenge assez difficile. A titre d'illustration, la microstructure d'un CIM élaboré par procédé sol-gel a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 5). Le gel est une matrice organique contenant un précurseur de trioxyde de molybdène, formée de filaments interconnectés, d'une section de 30 nm. L'aluminium nanométrique (Alex) apparaît sous la forme de particules sphériques qui occupent une partie de l'espace disponible du gel. La répartition spatiale des deux phases n'est manifestement pas homogène : certaines zones sont totalement dépourvues d'aluminium alors que d'autres sont occupées par des clusters de nanoparticules. L'interaction entre le gel et les particules d'aluminium n'est pas bonne car elle est limitée aux zones de contact entre les filaments de gel et les sphérules de métal. Elle peut toutefois être améliorée en densifiant par pressage le matériau. Notons enfin que les problèmes posés par la couche superficielle d'alumine recouvrant les particules d'aluminium demeurent inchangés.

Le principal apport du procédé sol-gel à l'élaboration de CIM est la possibilité de nanostructurer finement et à façon l'oxydant. Dans des travaux récents [12], la célérité de combustion d'un aérogel de CIM de type $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ a été

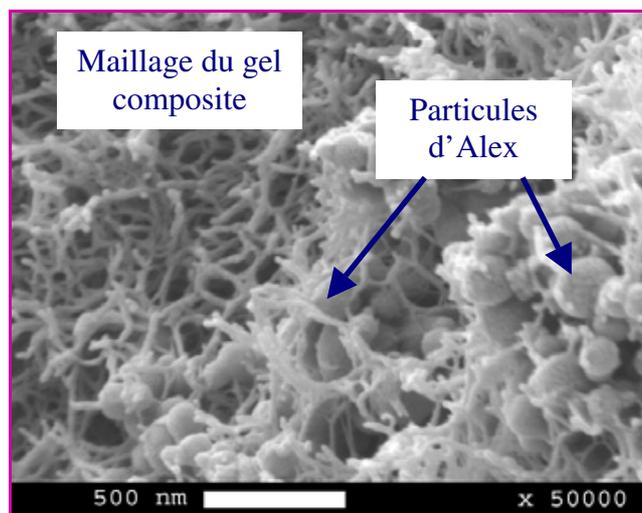


Figure 5 - Dispersion de particules d'Alex (forme sphérique) dans un gel composite constitué d'une matrice organique contenant un précurseur de trioxyde de molybdène.

évaluée à 895 m.s^{-1} et celle d'un xerogel⁽²⁾ à 320 m.s^{-1} . Ces résultats, bien qu'ils aient été obtenus sur un système semi-confiné, font du procédé sol-gel la technique actuellement la plus prometteuse dans le domaine de la conception et du développement des CIM.

Conclusions

Les thermites sont des matériaux à haute densité d'énergie constitués d'un oxyde métallique et d'un métal réducteur. A la différence des compositions explosives, elles ne génèrent que peu ou pas de gaz, ont une densité élevée, une cinétique de combustion lente et des sensibilités* thermiques et mécaniques peu marquées.

Lorsqu'elles sont mises en réaction, elles subissent une combustion autopropagée qui résulte d'un transfert de matière, de l'oxydant vers le réducteur. L'élaboration de thermites de nouvelle génération, appelées composites interstitiels métastables (CIM), consiste à structurer à l'échelle nanométrique l'oxyde métallique ainsi que le métal réducteur auquel il est associé. Les CIM peuvent être élaborés suivant trois méthodes : le mélange physique, le broyage réactif arrêté et le procédé sol-gel. Les limitations rencontrées dans la synthèse de ces matériaux sont essentiellement liées à la présence de la couche d'oxydation à la surface des nanoparticules du métal réducteur ainsi qu'à l'agencement des nanoparticules d'oxyde et de métal sous forme d'agrégats supraparticulaires.

L'enjeu de la nanostructuration des thermites est de pouvoir maîtriser leurs propriétés énergétiques telles que le délai d'initiation, la vitesse de combustion ou la sensibilité vis-à-vis de différents types de sollicitations. Suivant la nature des applications envisagées, l'un ou l'autre de ces aspects seront plus spécifiquement recherchés. Ainsi, pour un matériau destiné au déclenchement d'un airbag, le temps de réponse du matériau sera le facteur le plus important, alors que pour la conception d'une charge militaire, la vitesse de combustion et une sensibilité raisonnable seront les critères prépondérants.

En ce qui concerne les délais d'initiation, les études parues dans la littérature internationale et les résultats des expérimentations conduites à l'Institut franco-allemand de

Saint-Louis (ISL) démontrent que les nanothermites répondent beaucoup plus rapidement à une sollicitation thermique (faisceau laser) que leurs homologues microstructurés.

En terme de vitesse de combustion, les nanothermites brûlent plus vite que les matériaux classiques. Plusieurs publications font d'ailleurs mention de vitesses de combustions atteignant plusieurs centaines de mètres par seconde. Ces performances, bien qu'elles soient en elles-mêmes déjà remarquables, pourraient être accrues d'un facteur dix, à condition de maîtriser la structuration de l'oxyde et du métal à une échelle de 1 à 10 nm. Il convient enfin de remarquer ici que, si les ordres de grandeur des vitesses de combustion rapportés dans la littérature peuvent être comparés, il n'en va pas de même pour les valeurs exactes des vitesses, étant donné que les conditions de mesure diffèrent notablement selon les travaux [6-7, 9, 12].

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Geneviève Pourroy, directeur de recherches à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), pour son concours scientifique et technique, ainsi que Sébastien Joulié, pour la caractérisation des matériaux par microscopie électronique à transmission (MET).

Note et références

- (1) Les formules correspondantes peuvent être adressées sur demande par les auteurs.
- (2) Xerogel : matériau formé par élimination du liquide contenu dans un gel.
- [1] Fischer S.H., Grubelich M.C., Theoretical energy release of the thermites, intermetallics, and combustible metals, *Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey, CA, États-Unis, 27-31 juillet 1998.
- [2] Comet M., Fuzellier H., Étude synoptique des explosifs, *L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 4.
- [3] Jones J.W., US Patent 2003/0015265 A1, 2003.
- [4] Goldschmidt H., *Iron Age*, 1908, 82, p. 232.
- [5] Dixon *et al.*, US Patent n° 5,717,159, 1998.
- [6] Pantoya M.L., Granier J.J., Combustion behavior of highly energetic thermites: nano versus micron composites, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30, p. 53.
- [7] Walter K.C., Aumann C.E., Carpenter R.D., O'Neill E.H., Pesiri D.R., Energetic materials development at technology materials development, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 2004, 800, p. 27.
- [8] Granier J.J., Pantoya M.L., Laser ignition of nanocomposite thermites, *Combustion and Flame*, 2004, 138, p. 373.
- [9] Schoenitz M., Ward T., Dreizin E.L., Preparation of energetic metastable nano-composite materials by arrested reactive milling, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 2004, 800, p. 85.
- [10] Tillotson T.M., Gash A.E., Simpson R.L., Hrubesh L.W., Satcher Jr. J.H., Poco J.F., Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285, p. 338.
- [11] Gash A.E., Simpson R.L., Tillotson T.M., Satcher J.H., Hrubesh L.W., Making nanostructured pyrotechnics in a beaker, *Proceedings of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction, CO, États-Unis, 12-21 juillet 2000, p. 41.
- [12] Gash A.E., Satcher Jr. J.H., Simpson R.L., Clapsaddle B.J., Nanostructured energetic materials with sol-gel methods, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 2004, 800, p. 55.
- [13] Pesiri D., Aumann C.E., Bilger L., Booth D., Carpenter R.D., Dye R., O'Neill E., Shelton D., Walter K.C., Industrial scale nano-aluminum powder manufacturing, *Journal of Pyrotechnics*, 2004, 19, p. 19.
- [14] Osso D., *Élaboration de nanocomposites alumine-métal (Fe, Cr, Ni) par mécanosynthèse*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.



M. Comet

Marc Comet¹ est docteur et Denis Spitzer² est docteur, responsable des projets de recherches sur les nano-matériaux à l'ISL*.

* Institut franco-allemand de Saint-Louis, Rue du Général Cassagnou, 68301 Saint-Louis.
 1 Tél. : 03 89 69 58 73. Fax : 03 89 69 50 74. Courriel : comet@isl.tm.fr
 2 Tél. : 03 89 69 50 75. Fax : 03 89 69 50 74. Courriel : spitzer@isl.tm.fr



D. Spitzer